

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

AB

De 197 21 731 C1 – Karl-Heinz Wendisch

The invention relates to a method of combining at least one thermoplastic sheet (FK), the sheet surface (FO) of which is enriched by internal and/or external lubricants (W)), and at least one metal sheet (FM). In this method, a liquid polymer (1P), which is similar to the plastic sheet (FK) and free from internal and external lubricants, is applied as a polymer film (F) on the plastic sheet (FK), having a film thickness (d) that exceeds the depth of roughness of the sheet surface (FO). Then the polymer film (F), which forms a polymer layer (S), is dried on the plastic sheet (FK). Afterwards swelling of the polymer layer (S) is started by solvent (L2) acting on the layer surface (SO). Finally the swollen layer surface (SO*) of the plastic sheet (FK) and the metal sheet are pressed together and solvent welded under pressure.



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift 10 DE 197 21 731 C 1

21 Aktenzeichen: 197 21 731.1-43
22 Anmeldetag: 24. 5. 97
43 Offenlegungstag: -
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 8. 4. 99

51 Int. Cl. 6:
C 08 J 5/18
C 08 J 7/16
B 32 B 15/08
H 01 L 21/00
H 05 K 3/00
// C 08 L 27/06, 69/00,
31/04, 23/06, 23/12,
25/06, 67/02, 55/02

DE 197 21 731 C 1

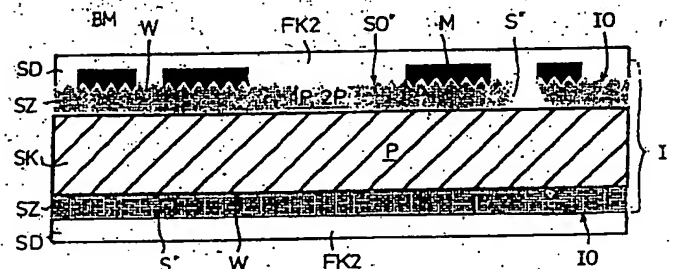
Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Wendisch, Karl-Heinz, 33154 Salzkotten, DE
74 Vertreter:
Hanewinkel, L., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 33102
Paderborn

72 Erfinder:
gleich Patentinhaber
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 37 32 360 C2
DE 43 26 679 A1
DE 43 12 926 A1

54 Verfahren zum Verbinden einer thermoplastischen Folie mit einer Metallfolie sowie ein mit dem Verfahren
hergestelltes Mehrschicht-Material

57 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Ver-
binden von mindestens einer thermoplastischen Kunst-
stoffolie (FK), deren Folien-Oberfläche (FO) mit Gleit- und/
oder Trennmitteln (W) angereichert ist, und mindestens
einer Metallfolie (FM), bei dem zuerst auf die Kunststoff-
folie (FK) ein zu der Kunststoffolie (FK) artgleiches, gleit-
und trennmittelfreies Polymer (1P) in flüssiger Form als
Polymer-Film (F) mit einer Schichtdicke (d) größer als der
Rauhtiefe der Folien-Oberfläche (FO) aufgetragen und
dann der eine Polymerschicht (S) bildende Polymer-Film
(F) auf der Kunststoffolie (FK) angetrocknet wird; an-
schließend die Polymer-Schicht (S) durch ein auf die
Schicht-Oberfläche (SO) einwirkendes Lösungsmittel (L2)
angequollen wird und zuletzt die angequollene Schicht-
Oberfläche (SO*) der Kunststoffolie (FK) mit der Metallfo-
lie (FM) unter Druck (p) verpreßt und quellverschweißt
wird.



DE 197 21 731 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verbinden von mindestens einer thermoplastischen Kunststoffolie, deren Folien-Oberfläche mit Gleit- und/oder Trennmitteln angereichert ist, und mindestens einer Metallfolie.

Bei der Fertigung von thermoplastischen Folien werden Zusatzstoffe wie Gleit- und/oder Trennmittel zur Reduzierung der Adhäsion zu sich selbst oder anderen Materialien zur Verhinderung von unerwünschtem Kleben eingesetzt. Ein Teil dieser Zusatzstoffe wandert aufgrund seiner Unlöslichkeit in dem Kunststoff an die Oberfläche, so daß zwischen benachbarten Oberflächen kein Verbund entsteht.

Die Gleit- und Trennmittel sind in organischen Lösungsmitteln löslich, so daß in der Praxis beim Kaschieren von thermoplastischen Folien, wie Kalandervolien oder Gießfolien, mit Hilfe von reinen Lösungsmitteln als Kaschiermittel das Problem auftritt, daß sich die Folien schlecht miteinander verbinden und die Haftfestigkeit des Verbundes gering ist.

Bei der Herstellung von flexiblen Chipkarten bzw. sogenannten gedruckten Schaltungen, ist neben der Kaschierfähigkeit auch eine hohe Metallhaftung der Metallaufgabe zur Bildung von flächigen Leitungszügen, Bauelementen etc. auf der Kunststoffolie als Isolierträger erforderlich.

Nachteilig führen die an der Folien-Oberfläche ungleichmäßig verteilten Gleit- und Trennmittel zu einer unterschiedlich starken Haftung, daher sind mit Metall beschichtete Folien nicht über einen längeren Zeitraum lagerfähig und nur bedingt transportierbar, sondern müssen möglichst schnell weiterverarbeitet werden.

Es sind allgemeine Verfahren zur Herstellung von einem Kunststoff-Metall-Verbund bekannt, bei denen die Kunststoffolie und die Metallfolie unter Einfluß von Wärme und Druck beispielsweise in einem Kalandervol verbunden wird.

Der Kunststoff-Metall-Verbund bildet wegen der stark unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien einen "Bimetall", daher ist das Abkühlen der warmkaschierten Folie nachteilig mit einem Folienverzug verbunden. Warmkaschierte Folien mit Metalloberfläche sind aufgrund des "Bimetall-Effektes" somit für den Einsatz in der Mikroelektronik nicht geeignet.

Weiterhin werden zur Herstellung von festen Verbunden mit Kunststoffen und anderen Werkstoffen Kunststoff-Klebeverfahren eingesetzt, wobei die Verklebbarkeit mittels Lösungsmittel-Klebern stark von der Polarität der zu verbindenden Materialien, ihrem Benetzungsverhalten und der Möglichkeit zur Ausbildung von Haftungskraften abhängt. Unpolare Materialien lassen sich mit physikalisch abbindenden Klebstoffen gar nicht oder nur schwer nach einer aufwändigen Oberflächenbehandlung, wie beispielsweise Oxidation oder Beizen, verkleben.

Der Einsatz von organischen Lösungsmitteln, besonders in starken Konzentrationen, ist aus ökologischer, gesundheitlicher und ökonomischer Sicht unerwünscht, daher wird die Anforderung gestellt, möglichst geringe Mengen an Lösungsmitteln einzusetzen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Mehrschicht-Material in Form eines folienförmigen Halbzeuges mit mindestens einer thermoplastischen Kunststoffolie, deren Folien-Oberfläche mit Gleit- und/oder Trennmitteln angereichert ist, und mindestens einer Metallfolie.

Ausgehend von dem Stand der Technik ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Verbinden einer Kunststoffolie mit einer Metallfolie zu offenbaren, mit welchem unter Vermeidung der beschriebenen Nachteile eine Verbundfolie für die Mikroelektronik einfach, rationell und kostengünstig herstellbar ist, wobei der Verbund zwischen benachbarten

Schichten dauerhaft unlösbar ist und die Verbundfolie eine hohe Metallhaftung und gute Kaschierfähigkeit aufweist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Mehrschicht-Material mit einer Kunststoff- und Metallfolie zu schaffen, welches eine dauerhafte Haltbarkeit sowie gegen Umgebungseinwirkungen unempfindlich ist und eine hohe Festigkeit des Verbundes sowie gute Haftung der Metallaufgabe auf der Kunststoffolie besitzt.

Die verfahrenstechnische Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst. In den Unteransprüchen 2 bis 14 sind weitere vorteilhafte Ausführungen des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Patentanspruch 15 löst die gegenständliche Aufgabe, wobei weitere vorteilhafte Ausbildungen des erfindungsgemäßen Mehrschicht-Materials in den Unteransprüchen angegeben sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Verbinden von mindestens einer thermoplastischen Kunststoffolie, deren Folien-Oberfläche mit Gleit- und Trennmitteln angereichert ist, und mindestens einer Metallfolie, wird auf die Kunststoffolie ein zu dieser artgleiches oder -verwandtes gleit- und trennmittelfreies Polymer, Copolymer oder Polymer-Blend in flüssiger Form als Polymer-Film mit einer Schichtdicke größer als der Rauhtiefe der Folienoberfläche aufgetragen und dann der eine Polymer-Schicht bildende Polymer-Film auf der Kunststoffolie angetrocknet. Anschließend wird die Polymer-Schicht durch ein auf die Schicht-Oberfläche einwirkendes Lösungsmittel angequollen, bevor die angequollene Schicht-Oberfläche mit der Metallfolie unter Druck verpreßt und quellverschweißt wird. Diese Naßkaschierung der beiden Folien ausschließlich mit Hilfe von Druck hat den Vorteil, daß kein Folienverzug bei der Kaschierung entsteht.

Die Auftragung einer gleit- und trennmittelfreien Polymerschicht aus einem zu dem Material der Kunststoffolie artgleichen oder -verwandten Polymer, Copolymer oder Polymer-Blend auf die mit Gleit- und Trennmitteln behaftete Folien-Oberfläche ist eine Grundierung, mit welcher ein geeigneter Untergrund für die Aufbringung einer Metallaufgabe geschaffen wird und die Oberfläche der eine mindestens bereichsweise Metallaufgabe aufweisenden Kunststoffolie für eine Weiterverarbeitung, ggf. einer Kaschierung mit einer Kunststoffolie, vorbereitet wird.

Die Schichtdicke der Polymer-Schicht ist vorteilhafterweise größer als die Rauhtiefe der Folien-Oberfläche, so daß die Polymer-Schicht die Folien-Oberfläche vollständig überdeckt und somit versiegelt. Die einen festen, stabilen Verbund zwischen der Kunststoffolie und den zu verbindenden Materialien, wie Metallen oder Kunststoffen verhin- dernden Gleit- und Trennmittel sind dann punktuell an den Grenzflächen der Kunststoffolie als Kernschicht und der Polymerschicht als Zwischenschicht eingelagert. Dies hat den Vorteil, daß die Gleit- und Trennmittel die Ausbildung von Bindungskraften nicht behindern und trotz ihrer Anwesenheit zwischen den benachbarten Grenzflächen hohe Adhäsionskräfte herrschen, wodurch die Verbindung dauerhaft sowie zerstörungsfrei unlösbar wird.

Ferner wird vorteilhaft eine gute Anhaftung der Metallaufgabe auf der Kunststoffolie erzielt. Die metallbeschichtete Kunststoffolie kann bis zu mehreren Jahren gelagert werden, ohne daß Umgebungseinwirkungen nachteilige Veränderungen der Eigenschaften der metallbeschichteten Kunststoffolie sowie der Weiterverarbeitbarkeit, insbesondere der Kaschierfähigkeit, hervorrufen. Auch ist die metallbeschichtete Kunststoffolie unproblematisch transportierbar.

Die Einbringung der Polymerschicht führt zu einer erheblichen Reduzierung der Menge an Lösungsmitteln beim Ka-

schieren der Metallfolie auf die Kunststoffolie. Weiterhin sind die Einwirkzeiten des Lösungsmittels auf die Oberfläche kürzer, da die Quellung der gleit- und trennmittelfreien Schicht-Oberfläche schneller abläuft und zur Erzielung einer sicheren Verbindung eine geringere Eindringtiefe des Lösungsmittels in die Oberfläche erforderlich ist. Hierdurch sind die Abluft- bzw. Trockenzeiten zum Austreiben des Lösungsmittels verkürzt.

Des weiteren benetzt das Lösungsmittel die Oberfläche gleichmäßig, und es sind keine Antihalt-Zonen mit einer schlechten, unzureichenden Metallhaftung vorhanden. Eine hohe Metallhaftung ist über die Gesamtoberfläche der Kunststoffolie gewährleistet, so daß es später auch zu keiner Ablösung der Metallaufgabe von der Folie kommt.

Durch die geringe Eindringtiefe des Lösungsmittels in das Material tritt vorteilhaft keine Versprödung der Kunststoffolie auf und es wird eine Auswaschung der Gleitmittel, z. B. Wachse, aus der Tiefe der Folie in die Verbindungsfläche reduziert.

Auch entfällt eine gesonderte Oberflächenbehandlung der Kunststoffolie beim Verbinden mit der Metallfolie, so daß handelsübliche Folien verarbeitet werden können. Das Kaschieren erfolgt ohne Wärmeeinbringung.

Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen wird auf die Kunststoffolie als Polymer-Lösung ein in einem organischen Lösungsmittel gelöstes Polymer, Copolymer oder deren Mischung aufgetragen.

Vorzugsweise werden die beiden Folien-Außenseiten mit der Polymer-Schicht versehen, damit bei Temperaturschwankungen kein Verzug der Folie auftritt und sich keine Härteunterschiede ausbilden.

Die eingesetzten Lösungsmittel haben die Aufgabe, die Oberflächen anzulösen und anzuquellen, wobei gleichzeitig die Nebenvaleanzbindungen gelockert werden; die Wirkungsweise ist mit einem Lösungsmittelklebstoff vergleichbar.

Es wird eine hohe Adhäsion der Folien-Oberfläche zu den die Polymer-Schicht bildenden Polymeren und/oder Copolymeren bzw. zur Metall-Oberfläche und/oder einer Oberfläche einer aufzukaschierenden weiteren Kunststoffolie als Deckschicht erzielt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden insbesondere Mehrschichten-Materialien in Form von folienförmigen Halbzeugen für die Fertigung von flexiblen Trägerfolien mit flächigen Bauelementen, Leitungszügen oder dgl. hergestellt.

Es werden vorzugsweise Folien aus den Massenkunststoffen PVC, PP, PS oder PE, oder technische Kunststoffe, wie PC, PET, PEN oder ABS, als Kernschicht des Halbzeuges verarbeitet. Die Zwischenschicht besteht aus einem zu der Kunststoffolie artgleichen und/oder artverwandten Polymerisat, welches vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel- oder Lösungsmittel-Gemisch gelöst vorliegt. Abhängig von dem Werkstoff der eingesetzten Kunststoffolie wird ein Polyvinylether, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyarylat, Polyisocyanat, Polyolefin, Polycarbonat, Polyurethan und/oder Polyethylenanththalat als Polymer, Copolymer oder Polymer-Blend aufgetragen werden, welche in geeigneten Lösungsmitteln wie Ester, Ether, Ketone sowie halonergierte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe gelöst sind.

Die Metallaufgabe wird durch eine Metallfolie mit mindestens haftschriftseitig angeordnetem Cu, Ni, Au, Ag, Rh, Al oder dgl. als Leiterwerkstoff gebildet.

Die Metallfolien weisen vorzugsweise an deren zu verbindender Außenseite eine vorbehandelte Oberfläche auf, so daß sich eine hohe Adhäsion zwischen der Polymer-Schicht und der Metall-Auflage auf der Kunststoffolie ausbildet und

die Metall-Haftung verstärkt ist.

Zusammengefaßt stellt das erfindungsgemäße Verfahren ein sicheres, effizientes und kostengünstiges Verfahren zum Verbinden von mindestens einer thermoplastischen Kunststoffolie, deren Folien-Oberfläche mit Gleit- und/oder Trennmitteln angereichert ist, und mindestens einer Metallfolie dar, mit dem im kontinuierlichen Prozeß von Rolle auf Rolle kostengünstig und einfach gearbeitet werden kann.

Das erfindungsgemäße Mehrschicht-Material ist eine flexible Folie, welche als Halbzeug insbesondere in der Mikroelektronik zur Chipkarten-Herstellung eingesetzt wird. Diese Mehrschicht-Folie ist mindestens aus den drei nachfolgend benannten Schichten aufgebaut:

- erstens aus einer thermoplastischen Kunststoffolie als Kernschicht, welche den Isolierträger bildet,
- zweitens einer auf der Kernschicht angeordneten Polymerschicht aus einem zu der Kunststoffolie artgleich und/oder -verwandten, gleit- und trennmittelfreien Polymer und/oder Copolymer, welche die Funktion ähnlich eines Haftmittlers, Grundierung oder Primer hat, und
- drittens eine Metallaufgabe, insbesondere eine Metallfolie, welche nach der Strukturierung flächige Bauelemente in Form von Leitungszügen, Antenne, Kondensatoren oder dgl. bildet.

Durch den beschriebenen Schichtenaufbau ist das Halbzeug sehr gut lager- und transportfähig, da zwischen den einzelnen benachbarten Schichten ein fester, haltbarer Verbund besteht. Die Festigkeit zwischen den Schichten beträgt mindestens 20 N/cm und die Metallanhaftung mindestens 0,25 N/mm vorzugsweise 1 bis 1,5 N/mm.

Das erfindungsgemäße Mehrschicht-Material hat aufgrund der gleichmäßigen Eigenschaften der Oberfläche der Polymer-Schicht sowie deren Oberflächengüte, da keine die Verbindungsbildung beeinträchtigenden Gleit- und Trennmittel vorhanden sind, eine gute Kaschier- bzw. Laminierfähigkeit.

Dies bedingt vorteilhafterweise auch einen hohen Wert für die Metallanhaftung der Metallaufgabe auf der Kunststoffolie, was sich positiv in der Lager- und Transportfähigkeit widerspiegelt auswirkt.

Die Kernschicht kann bei zwei auf den Folienoberflächen der Kunststoffolie nach dem Verfahren aufgetragenen Polymerschichten eine zweite Metallfolierung aufweisen.

Die Erfindung wird an dem in den Fig. 1 bis 12 dargestellten Ausführungsbeispiel näher erläutert, wobei in den Fig. 1 und 2 Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens und in den Fig. 3 bis 12 jeweils ein Materialquerschnitt nach den verschiedenen Verfahrensschritten schematisch dargestellt sind. Es zeigen:

Fig. 1 ein Grundfließbild einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Verbinden einer Kunststoffolie mit einer Metallfolie, bei dem das Mehrschicht-Material nach der Herstellung des Kunststoff-Metall-Verbundes zwischengelagert wird,

Fig. 2 ein Grundfließbild einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Verbinden einer Kunststoffolie mit einer Metallfolie, bei dem die Kunststoffolie mit durch Strukturierung hergestellten Bauelementen zwischengelagert wird,

Fig. 3 einen Querschnitt durch eine Kunststoffolie mit oberflächenseitig angereicherten Gleit- und Trennmitteln,

Fig. 4 einen Querschnitt durch die Kunststoffolie gemäß Fig. 3 mit einem aufgetragenen Polymerfilm,

Fig. 5 einen Querschnitt durch die Kunststoffolie gemäß Fig. 4 mit aufgetragener Polymerschicht beim Abtrocknen.

Fig. 6 einen Querschnitt durch die Kunststoffolie gemäß Fig. 5 mit erneut aufgequollener Polymerschicht,

Fig. 7 einen Querschnitt durch die Kunststoffolie gemäß Fig. 6 mit aufkaschierter Metallfolie, Fig. 8 einen Querschnitt durch die Kunststoffolie gemäß Fig. 7 mit außenseitig angeordneten Bauelementen,

Fig. 9 einen Querschnitt durch eine weitere Ausführungsform einer Kunststoffolie mit beidseitig aufgetragener Polymerschicht,

Fig. 10 einen Querschnitt durch die Kunststoffolie gemäß Fig. 9, wobei eine der Polymerschichten erneut aufgequollen ist,

Fig. 11 einen Querschnitt durch die Kunststoffolie gemäß Fig. 10, wobei auf die aufgequollene Polymerschicht eine Metallfolie aufkaschiert und die andere Polymerschicht ebenfalls aufgequollen ist,

Fig. 12 einen Querschnitt durch die Kunststoffolie gemäß Fig. 11, mit Bauelementen sowie aufkaschierten Deckfolien als Fertigprodukt.

In den Fig. 1 und 2 ist das erfindungsgemäße Verfahren zum Verbinden von mindestens einer thermoplastischen Kunststoffolie (FK) und mindestens einer Metallfolie (FM) sowie bevorzugte Verfahren zur Weiterverarbeitung des erfindungsgemäßen Mehrschicht-Materials in Form eines folienförmigen Halbzeuges (HF) schematisch dargestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein kontinuierlich arbeitendes Durchlaufverfahren, bei dem von Rolle auf Rolle gearbeitet wird, d. h. die zu beschichtende thermoplastische Kunststoffolie (FK) wird eingangsseitig von einer Rolle abgewickelt und das hergestellte Mehrschicht-Material wird als Verbundfolie ausgangssseitig auf eine andere Rolle aufgewickelt.

In einem ersten Verfahrensschritt (VS) wird die thermoplastische Kunststoffolie (FK) - Fig. 3 - mit an ihrer Oberfläche (FO) angereicherten Gleit- und Trennmitteln (W) mit einem Polymerfilm (F) aus einem zu der Kunststoffolie (FK) gleichartigen, gleit- und trennmittelfreien Polymer (IP) oder artgleichen und artverwandten Copolymer (2P) bzw. Polymer-Blend beschichtet. Die Schichtdicke (d) des Polymerfilms (F) ist größer als die Rautiefe der Oberfläche (FO) der Kunststoffolie (FK), so daß eine gleichmäßige, die Folienoberfläche (FO*) der Kunststoffolie (FK) - Fig. 4 - erzielt wird.

Geeignete Verfahren zum Auftragen des Polymer-Films (F) in dem ersten Verfahrensschritt (VS1) sind Rollen-Coating, Sprühen, Siebdrucken, Aufgießen, bei denen die Polymerlösung (LP) auf die vorgegebenen Oberflächen (FO) der Kunststoffolie (FK) aufgebracht werden.

In der Polymerlösung (LP) liegt in einem ersten Lösungsmittel (L1) ein Polymer (IP) und/oder Copolymer (2P) auf der Basis von Polymerisaten aus Vinylether, Vinylacetat, Vinylchlorid oder Acrylat vor. Auch werden in Lösungsmitteln (L1) gelöste Polyisocyanate, Polymercarbonate, Polyolefine, Polyurethane, Polyethylenaphthalate eingesetzt.

Als Lösungsmittel (L1) wird ein organisches Lösungsmittel, wie Ester, Ether, Keton, halogenierter Kohlenwasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoff, aromatischer Kohlenwasserstoff oder dgl., verwendet; auch eignen sich daraus bestehende Lösungsmittelgemische (LG), so daß die vorteilhaften Eigenschaften des einzelnen Lösungsmittels kombiniert sind und gezielte Wirkungen erreichen werden. Besonders geeignete Lösungsmittel (L1) sind in dem Polymer (IP) und/oder Copolymer (2P) zugehörigen Theta-Lösungsmittel.

Das erste Lösungsmittel (L1) ist ein "aggressives" Lösungsmittel, welches schnell in die Folien-Oberfläche (FO) der Kunststoffolie (FK) hineindiffundiert.

In einem zweiten Verfahrensschritt (VS2) wird die

feuchte Folienoberfläche (FO*) getrocknet, wobei der Polymerfilm (F) gleichzeitig als Polymerschicht (S) aushärtet, da das Lösungsmittel (L1) verdunstet - Fig. 5 -.

Weiterhin wird durch die unterseitige Anordnung der Trockengeräte bewirkt, daß während der Trocknung (VS2) die Poren an der feuchten Oberfläche (FO*) offen sind und das Lösungsmittel (L1) zur Verdunstung an die Oberfläche gebracht wird. In der mit dem artgleichen oder artverwandten gleit- und trennmittelfreien Polymer (IP) und/oder Copolymer (2P) beschichteten Kunststoffolie sind die Gleit- und Trennmittel (W) derart eingelagert, daß die Oberfläche (SO) der Polymerschicht (S) frei von Gleit- und Trennmitteln (W) ist, wodurch bei der späteren Herstellung des Kunststoff-Metallverbundes sowie ggf. Kunststoff-Kunststoffverbundes keine Störungen auftreten.

Die Kunststoffolie (FK) mit der Polymerschicht (S) wird nach dem Antrocknen (VS2) in einem dritten Verfahrensschritt (VS3) erneut mit einem Lösungsmittel (L2) aufgequollen, wobei das Lösungsmittel (L2) beim Einwirken auf die Schichtoberfläche (SO) durch Anlösen des Polymers (IP) und/oder Copolymers (2P) angegriffen wird.

Das die Polymerschicht (S) angreifende, zweite Lösungsmittel (L2) wirkt aufgrund einer kürzeren Einwirkzeit milder, da die Polymerschicht (S) nur aufgequollen wird.

In dem dritten Verfahrensschritt (VS3) wird die Kunststoffolie (FK) für die Verbindung der Kunststoffolie (FK) mit der Metallfolie (FM) vorbereitet.

In dem vierten Verfahrensschritt (VS4) wird auf die aufgequollene Polymerschicht (S) der Kunststoffolie (FK) eine Metallfolie (FM) aufkaschiert, d. h. bevor die feuchte Schichtoberfläche (SO*) getrocknet ist, läuft die Metallfolie (FM) zu und die beiden Folien (FK, FM) werden unter Druck verschweißt und somit quellverschweißt.

Bei einem Beispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einer Auftragsvorrichtung, wie Gießmaschine, Rollen-coater oder dgl., auf eine PVC-Folie (FK) mindestens einseitig eine Polymerlösung (PL) mit einem gleit- und trennmittelfreien PVC-Polymer (IP) oder VC-Copolymer (2P), wie VC/VAC-Copolymer, in einem ersten Lösungsmittel (L1), vorzugsweise aliphatische Keton-Verbindung, als die Polymer-Schicht (S) bildender Polymer-Film (F) mit einer Schichtdicke (d) größer als die Rautiefe der Folien-Oberfläche (FO) aufgetragen und dann die PVC-Folie (FK) getrocknet.

Anschließend wird die Polymer-Schicht (S) durch ein auf die Schicht-Oberfläche (SO) einwirkendes, zweites Lösungsmittel (L2), wie aromatische Keton-Verbindung, aufgequollen, wobei das zweite Lösungsmittel aufgesprüht, -gegossen, -gedruckt oder durch Rollenauftrag aufgebracht wird. Zuletzt wird die aufgequollene Schicht-Oberfläche (SO) der PVC-Folie (FK) mit einer Cu-Folie (FM), beispielsweise in einem Kalandrier, unter Druck verpreßt, so daß die Folien miteinander quellverschweißt sind.

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Mehrschicht-Material (3) kann abhängig von dem Verwendungszweck als Halbzeug (HF) weiterverarbeitet werden, wobei das Halbzeug (HF) der Verarbeitung (W) direkt oder nach einer Zwischenlagerung (L) zugeführt wird. Die Weiterverarbeitung (W) muß nicht zwingenderweise am Ort der Herstellung des Halbzeuges (HF) vorgenommen werden, sondern das Halbzeug (HF) ist aufgrund seiner guten Lager- und Transportfähigkeit auch an jedem beliebigen anderen Ort sehr gut weiterzuverarbeiten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nach Fig. 1 wird das Mehrschicht-Material (3) nach einer Zwischenlagerung (L) weiter zu einer flexiblen Folie verarbeitet, die gemäß Fig. 8 oder 12 aufgebaut ist. Hierzu wird in einem ersten Weiterverarbeitungsschritt (WS1) ein Teil der Metallfolie

(FM) auf der Kunststoffolie (FK) abgetragen, beispielsweise werden flächige Bauelemente, wie Leitungszüge, Antennen, Kondensatoren, Widerstände oder dgl., nach Art einer sog. gedruckten Schaltung durch Fotostrukturierung oder Laserstrukturierung erzeugt. Anschließend wird die Kunststoffolie (FK) mit den oberflächigen Bauelementen (BM) in einem zweiten Weiterverarbeitungsschritt (WS2) einer Trockenkaschierung zugeführt, in welchem auf die Kunststoffolie (FK) mit der aufgetragenen Polymerschicht (S) eine Deckfolie (FK2) aus einem zu der Kunststoffolie (FK) artgleichen oder artverwandten Polymer (P1) und/oder Copolymer (P2) kaschiert bzw. laminiert wird. Die so hergestellte Verbundfolie (VP) wird in einer sich daran anschließenden Endbearbeitung (ES) beispielsweise bedruckt und zu den gewünschten Fertigteilen wie Chipkarten (FT) gestanzt.

Fig. 2 zeigt im Vergleich zu dem erfindungsgemäßen Verfahren nach Fig. 1 ein Verfahren, bei dem das erfindungsgemäße Mehrschicht-Material (3) direkt der Weiterverarbeitung (W) zugeführt wird, wo in einem ersten Weiterverarbeitungsschritt (WS1) ein Teil der Metallfolie (FM) von der Kunststoffolie (FK) zur Bildung einer bereichsweisen Metallaufgabe (AM) abgetragen wird. Diese Kunststoffolie (FK) mit der Metallaufgabe (AM) wird als Zwischenprodukt (4) gelagert, bevor es weiterverarbeitet wird. So wird beispielsweise in einem weiteren Weiterverarbeitungsschritt (WS2) auf die Oberseite (OS) der Kunststoffolie (FK) mit der aufgetragenen Polymerschicht (F) und der Metallaufgabe (AM) in einer Trockenkaschierung eine Deckfolie (FK2) aus einem zu der Kunststoffolie (FK) artgleichen oder verwandten Polymer (1P) oder Copolymer (2P) als Deckschicht (SD) aufgebracht (siehe hierzu Fig. 8 und 12). Regelmäßig wird diese Verbundfolie (VF) ebenfalls einer Endbearbeitung (Es) unterzogen.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens (nicht dargestellt) wird auf die beiden Folienoberflächen (FO) der Kunststoffolie (KF) jeweils ein Polymerfilm (F) aufgebracht und ggf. ebenfalls beidseitig eine Metallfolie (FM) aufkaschiert. Auch besteht die Möglichkeit, eine Metallfolie (FM) mit abschnittswisen Metallbereichen aufzubringen.

Anhand der in den Fig. 3 bis 12 dargestellten Querschnitte durch die Kunststoffolie (FK) wird der Aufbau des erfindungsgemäßen Mehrschicht-Materials (3) erläutert; in den Figuren dargestellte Schichtdicken sowie Oberflächenstruktur entsprechen nicht den tatsächlichen Gegebenheiten, sondern sind zum besseren Verständnis übertrieben gezeichnet.

In Fig. 3 ist ein Querschnitt durch eine thermoplastische Kunststoffolie (FK), vorzugsweise aus Polyvinylchlorid (nachfolgend PVC), Polyvinylacrylat (nachfolgend PVAC), Polyethylen (nachfolgend PE), Polypropylen (nachfolgend PP), Polystyrol (nachfolgend PS), Polyethylenterephthalat (nachfolgend PET), Polyethylenanththalat (nachfolgend PEN) oder Acrylnitril/Buthadien/Styrol-Copolymer (nachfolgend ABS) dargestellt. Diese Kunststoffolie (FK) ist entweder gegossen, kalandert oder extrudiert, um während des Herstellungsprozesses der Kunststoffolie (FK) des Materials zu sich selbst oder zu anderen Materialien zu reduzieren oder verändern, sind dem Polymer (P) Antiblocking-Mittel, Gleitmittel und Trennmittel (W) beigemischt. Diese Zusatzstoffe wandern aufgrund ihrer Unlöslichkeit im Polymer (P) bei der Verarbeitung an die Folienoberfläche (FO) und reichern sich dort an. Die Dicke der Kunststoffolie (FK) beträgt vorzugsweise 100 µm bis 400 µm.

Fig. 4 zeigt die Kunststoffolie (FK) mit einseitig auf der Folienoberfläche (FO) aufgetragenen Polymerfilm (F). Der Polymerfilm (F) hat eine Schichtdicke (d), die größer als die

Rauhtiefe der Folienoberfläche (FO) ist. Die Schichtdicke (d) des Polymerfilmes (F) beträgt mindestens 5 µm, vorzugsweise 10 µm. Die an der zugeordneten Folienoberfläche (FO) angereicherten Zusatzstoffe (W) sind dann von den in dem Lösungsmittel (L1) oder Lösungsmittelgemisch (LG) gelösten Polymeren (1P) oder Copolymeren (2P) eingeschlossen. Die Oberfläche (FO) der Kunststoffolie (FK) ist vollständig mit dem Polymerfilm (F) benetzt.

Gemäß Fig. 5 nimmt während des zweiten Verfahrensschrittes (VS2), dem Trocknen, die Schichtdicke (d) ein wenig ab, da das Lösungsmittel (L1) oder Lösungsmittelgemisch (LG) mit Hilfe von Wärmeeinwirkung vollständig aus der aushärtenden, sich bildenden Polymerschicht (S) ausgetrieben wird. Die Polymerschicht (S) und die Kunststoffolie (FK) sind physikalisch durch hohe Adhäsionskräfte miteinander verbunden. Die Festigkeit des Verbundes beträgt mindestens 20 N/cm.

In Fig. 6 ist die Kunststoffolie (FK) mit der angequollenen Polymerschicht (S*) nach dem dritten Verfahrensschritt (VS3) dargestellt. Während des nächsten Verarbeitungsschrittes (VS4) verdunstet ein Teil des Lösungsmittels (L2), mit welchem die Polymerschicht (S) in dem dritten Verfahrensschritt (VS3) angequollen wurde. Die Polymerschicht (S*) besitzt eine aufgeweichte Oberfläche (SO*), in welcher die Nebenvaleanzbindungen zwischen den Polymeren gelockert sind, so daß in dem nächsten Verfahrensschritt (VS4) eine Metallfolie (FM) einfach aufgebracht werden kann.

Fig. 7 zeigt die Kunststoffolie (FK) mit aufkaschierter Metallfolie (FM). Dieser Kunststoff-Metallverbund ist das erfindungsgemäße Mehrschicht-Material (3) in Form eines folienförmigen Halbzeuges (HF). Die Metallfolie (FM) bzw. deren Oberfläche (MO) besteht aus Kupfer, Nickel, Silber, Gold, Rhodium oder dgl., und hat somit leitende Eigenschaften. Die Metallfolie (FM) weist beispielsweise eine Dicke von 9 µm bis 70 µm auf.

Die Oberfläche (MO) der Metallfolie (FM) prägt sich in die feuchte, angequollene Schichtoberfläche (SO*) der Polymerschicht (S*) ein, so daß eine Art Verzahnung bzw. Verankerung der beiden Schichten (SA, SZ) entsteht. Weiterhin besteht die Möglichkeit, anstatt einer massiven Metallfolie (FM) eine Folie mit bereichsweiser Metallaufgabe (AM) oder mit an der Folienoberfläche vorgesehener Metallschicht einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Mehrschicht-Material (3) ist mindestens dreischichtig aufgebaut,

1. aus einer Kunststoffolie (FK) als Kernschicht (SK),
2. einer Polymerschicht (S) als Zwischenschicht (SZ) und
3. einer Metallfolie (FM) als Außenschicht.

Die benachbarten Schichten (SK, SZ, SA) sind durch Quellschweißen miteinander verbunden.

In Fig. 8 ist ein Teil der Außenschicht (SA) des Mehrschicht-Materials (3) zur Bildung von flächigen Bauelementen (BM) abgetragen. Bei der Strukturierung der Oberfläche (MO) der Metallfolie (FM) wird der überwiegende Teil von der Metallaufgabe (AM) entfernt. Selbstverständlich kann die gewünschte Strukturierung der Oberfläche auch dadurch vorgenommen werden, daß die Bauelemente (BM) direkt auf die angequollene Schicht-Oberfläche (SO*) der Polymerschicht gedruckt werden. Die Kunststoffolie (FK) mit damit verbundener Polymerschicht (S) und die Metallaufgabe (MA) in Form von Bauelementen (BM) bilden ein sog. Inlet. Durch das Abtragen (WS1) eines Teils der Metallfolie (FM) liegt die Schichtoberfläche (SO) der Polymerschicht (S) als Inlet-Oberfläche (IO) wieder frei, anschließend kann auf dieselbe eine weitere Kunststoffolie (FK2) als Deckfolie

aufkaschiert werden. Die Deckfolie (FK2) bildet dann eine die Bauelemente (BM) überdeckende Deckschicht (SD) (strichpunktirt dargestellt). Die Deckfolie hat zu der Kunststoffolie (FK) und/oder der Polymerschicht (S) eine hohe Affinität. Sie besteht daher aus einem artgleichen oder artverwandten Polymer (1P) und/oder Copolymer (2P). Es können Deckfolien verwendet werden, deren Oberflächen ebenfalls mit Gleit- und Trennmitteln (W) angereichert sind.

Fig. 9 zeigt eine Kunststoffolie (FK), deren beide Oberflächen (FO), mit dem die die Polymerschicht (S) bildenden Polymer (1P) und/oder Copolymer (2P) beschichtet sind, so daß ein gleichmäßiger Schichtaufbau entsteht. Die an den Oberflächen der Kunststoffolie (FK) angeordneten Gleit- und Trennmittel (W) sind so für die Ausbildung des Kunststoff-Metall- bzw. Kunststoff-Kunststoff-Verbundes unschädlich.

In dem Querschnitt gemäß Fig. 10 ist eine der beiden Schicht-Oberflächen (SO) der Polymerschichten (S) angequollen. Auf die angequollene Schichtoberfläche (SO*) der Polymerschicht (S*) wird, wie aus Fig. 11 ersichtlich, die Metallfolie (FM) kaschiert. Nach dieser Kaschierung wird die andere verbleibende Polymerschicht ebenfalls mit Hilfe eines Lösungsmittels (L2) angequollen, um dieselbe ebenfalls für eine weitere Verbindung vorzubereiten.

Die Verbundfolie nach Fig. 12 besteht dann aus einem Inlet (I) mit der Kunststoffolie (FK) als Kernschicht (SK), beidseitig einer Polymerschicht (S) als Zwischenschicht (SZ), wobei eine der beiden Polymerschichten (S) einen Träger für die Metallaufgabe (AM) in Form von Bauelementen (BM) ist. Auf dieses derart aufgebaute Inlet (I) sind jeweils Deckschichten (SD) aus einer weiteren Kunststoffolie (FK2) kaschiert oder laminiert. Die Verbundfolie (VS) aus dem erfindungsgemäßen Mehrschicht-Material (3) kann in einer Endverarbeitung (Es) zu Bögen, bzw. Platten, gestanzt und mit Informationen bedruckt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verbinden von mindestens einer thermoplastischen Kunststoffolie (FK), deren Folien-Oberfläche (FO) mit Gleit- und/oder Trennmitteln (W) angereichert ist, und mindestens einer Metallfolie (FM), bei dem
zuerst auf die Kunststoffolie (FK) ein zu der Kunststoffolie (FK) artgleiches, gleit- und trennmittelfreies Polymer (1P) in flüssiger Form als Polymer-Film (F) mit einer Schichtdicke (d) größer als der Rauhtiefe der Folien-Oberfläche (FO) aufgetragen und dann der eine Polymerschicht (S) bildende Polymer-Film (F) auf der Kunststoffolie (FK) angetrocknet wird,
anschließend die Polymer-Schicht (S) durch ein auf die Schicht-Oberfläche (SO) einwirkendes Lösungsmittel (L2) angequollen wird und
zuletzt die angequollene Schicht-Oberfläche (SO*) der Kunststoffolie (FK) mit der Metallfolie (FM) unter Druck (p) verpreßt und quellverschweißt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Kunststoffolie (FK) ein in einem organischen Lösungsmittel (L1) gelöstes Polymer (1P) aufgetragen wird, wobei das Lösungsmittel (L1) die Folien-Oberfläche (FO) der Kunststoffolie (FK) zur Verbindung mit dem Polymer (1P) vorbereitet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Kunststoffolie (FK) ein in einem Lösungsmittel (L1) gelöstes Copolymer (2P) aufgetragen wird, welches zu der Kunststoffolie (FK) artgleich oder -verwandt ist, wobei das Lösungsmittel (L1) die Folien-Oberfläche (FO) der Kunststoffolie (FK) zur Ver-

bindung mit dem Polymer (1P) vorbereitet.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer (1P) und/oder Copolymer (2P) in einem Lösungsmittel-Gemisch (LG), als Polymerlösung (LP) vorliegend, gelöst sind.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer (1P) und/oder Copolymer (2P) in ihrem entsprechenden Theta-Lösungsmittel gelöst sind.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Kunststoffolie (FK) beidseitig ein Polymer-Film (F) aufgebracht wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf die angequollene Schicht-Oberfläche (SO*) der Polymerschicht (S) von der Kunststoffolie (FK) eine Metallfolie (FM) mit abschnittswisen Metallbereichen aufgebracht wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke (d) des Polymer-Filmes (F) mindestens 5 µm, vorzugsweise maximal 10 µm beträgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymer-Film (F) und/oder die zugehörigen Lösungsmittel (L1, L2) durch Rollen-Coating, Sprühen, Siebdrucken, Aufgießen oder dgl. auf die entsprechenden Oberflächen (FO, SO) aufgebracht werden.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht-Oberfläche (SO*) der auf der Kunststoffolie (FK) aufgetragenen, angequollenen Polymer-Schicht(en) (S*) mit jeweils einer Deckfolie (FK2) aus einem zu der Kunststoffolie (FK) artgleichen oder -verwandten Polymer (1P) oder Copolymer (2P) als Deckschicht (SD) kaschiert wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffolie (FK) aus PVC, PC, PVAC, PE, PP, PS, PEN, PET oder ABS ist.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallfolie (FM) oder deren Oberfläche (MO) aus Cu, Ni, Au, Ag, Rh oder Al besteht.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer (1P) und/oder Copolymer (2P) in einem zugehörigen Lösungsmittel (L1) oder Lösungsmittelgemisch (LG) als eine Polymerlösung (LP) mit zu der Kunststoffolie (FK) artgleichen und/oder artverwandten Homopolymeren und/oder Copolymeren auf der Basis von Vinylacetaten, Vinylchloriden, Acrylaten, Olefinen, Carbonaten, Isocyanaten, Urethanen oder Naphthalaten besteht.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel (L1, L2) oder Lösungsmittelgemisch (LG) ein organisches Lösungsmittel wie Ester, Ether, Keton, chlorierter halogenierter Kohlenwasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoff oder aromatischer Kohlenwasserstoff verwendet wird.

15. Mehrschicht-Material in Form eines folienförmigen Halbzeuges mit mindestens einer thermoplastischen Kunststoffolie (FK), deren Folien-Oberfläche (OF) mit Gleit- und/oder Trennmitteln (W) angereichert ist, und mindestens einer Metallfolie (FM), insbesondere nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 16.

dadurch gekennzeichnet, daß dasselbe mindestens dreischichtig aus einer Kunststoffolie (FK) als Kernschicht (SK), einer Polymer-Schicht (S) aus einem zu der Kunststoffolie (FK) artgleichen und/oder -verwandten, gleit- und trennmittelfreien Polymer (1P) und/oder Copolymer (2P) mit einer Schichtdicke (d) größer als der Rauhtiefe (t) der Folien-Oberfläche (OF) als Zwischenschicht (SZ) und einer Metallfolie (FM) als Außenschicht (SA) aufgebaut ist, wobei die aneinander liegenden Schichten SZ und SA durch Quellschweißen miteinander verbunden sind.

16. Mehrschicht-Material nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffolie (FK) beidseitig eine Zwischenschicht (SZ) aus dem Polymer (1P) oder Copolymer (2P) aufweist.

17. Mehrschicht-Material nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht (SA) zur Bildung von flächigen Bauelementen (BM) nach Art der sogenannten gedruckten Schaltungen, wie Widerstände, Antennen, Kondensatoren oder Spulen teilweise abgetragen ist.

18. Mehrschicht-Material nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffolie (FK) mit ein- oder beidseitiger Polymerschicht (S*) zusammen mit flächigen Bauelementen (BM) ein Inlet (I) bildet, auf dessen polymerbeschichtete Oberfläche(n) (IO) jeweils eine Deckfolie (FK2) als Deckschicht (SD) kaschiert ist.

19. Mehrschicht-Material nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckfolie (FK2) aus einem zu der Kunststoffolie (FK) und/oder der Polymerschicht (S) artgleichen oder -verwandten Polymer (1P) oder Copolymer (2P) besteht, deren Oberflächen ggf. mit Gleit- und/oder Trennmitteln (W) angereichert sind.

20. Mehrschicht-Material nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den aneinander liegenden Schichten (SK, SZ; SZ, SA; SK, SD; SA, SD) die Haftfestigkeit mindestens 20 N/cm beträgt.

21. Mehrschicht-Material nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Zwischenschicht (SZ) in Form der Polymerschicht (S) und der Außenschicht (SA) in Form der Metallfolie (FM) die Haftfestigkeit mindestens 0,25 N/mm, vorzugsweise 1 bis 1,5 N/mm beträgt.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

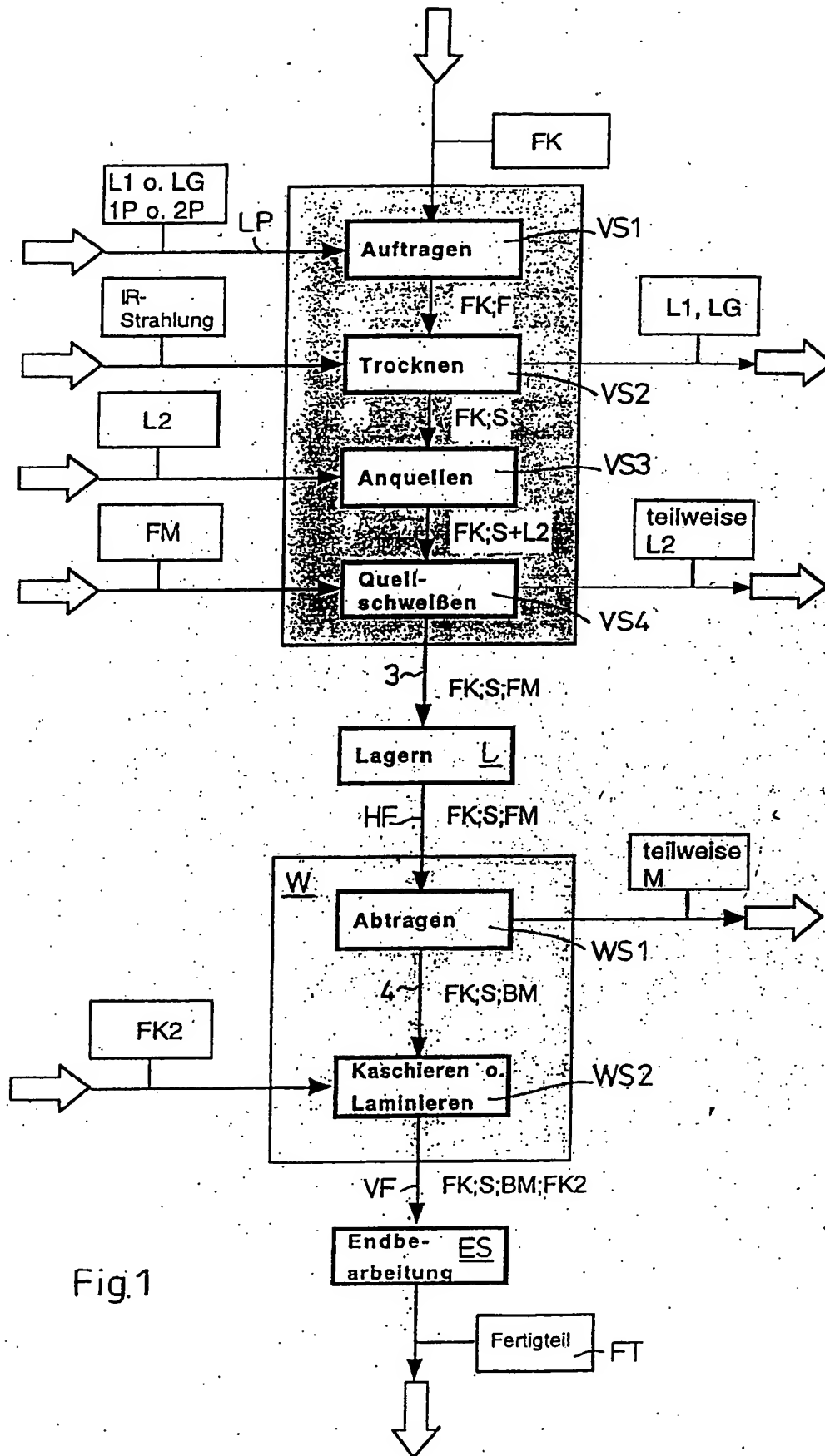


Fig.1

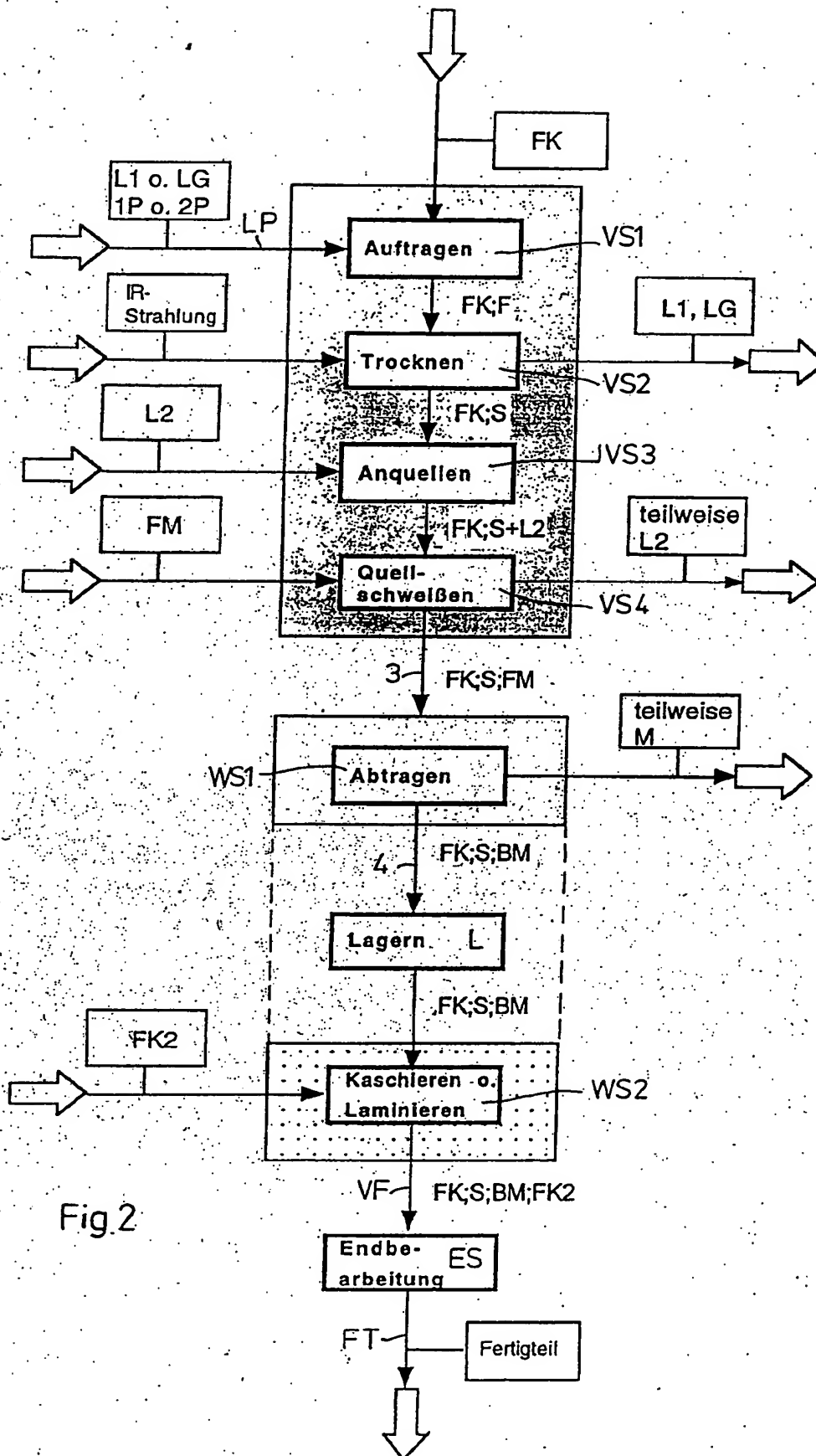


Fig.2

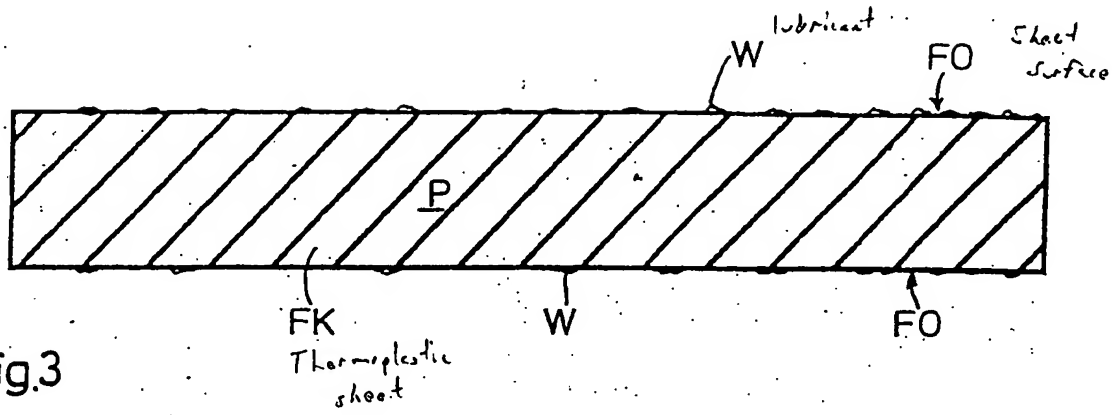


Fig. 3

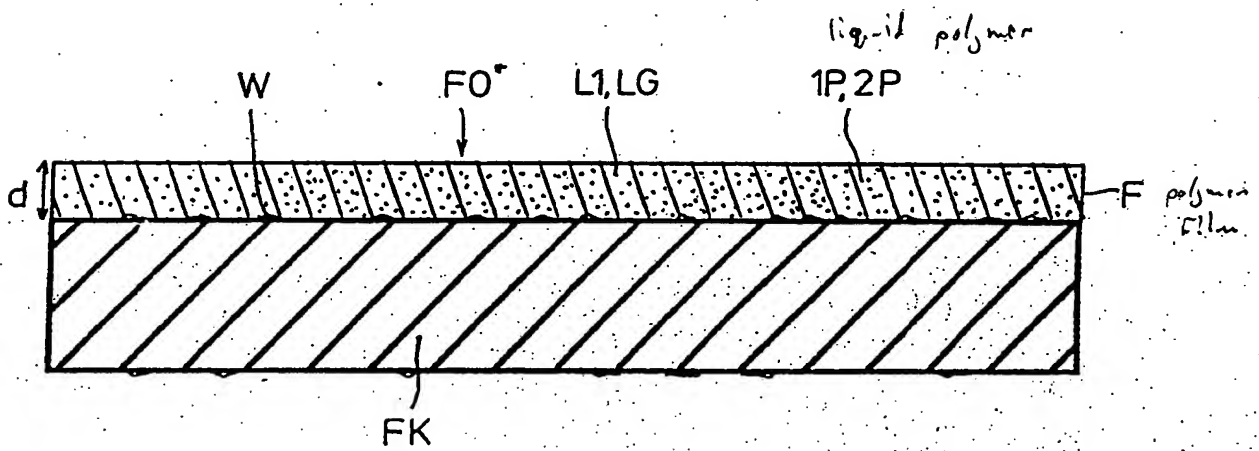


Fig. 4

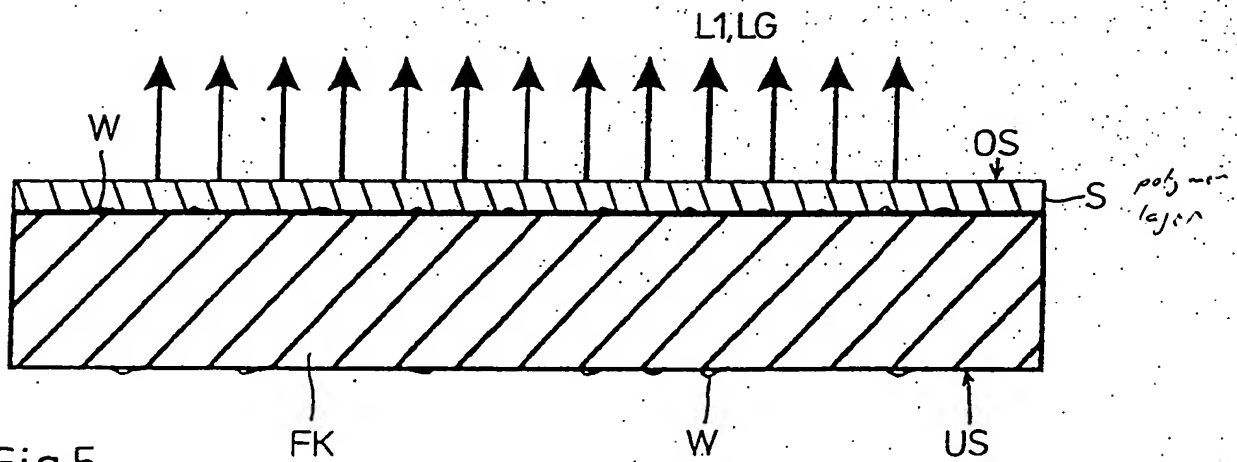


Fig. 5

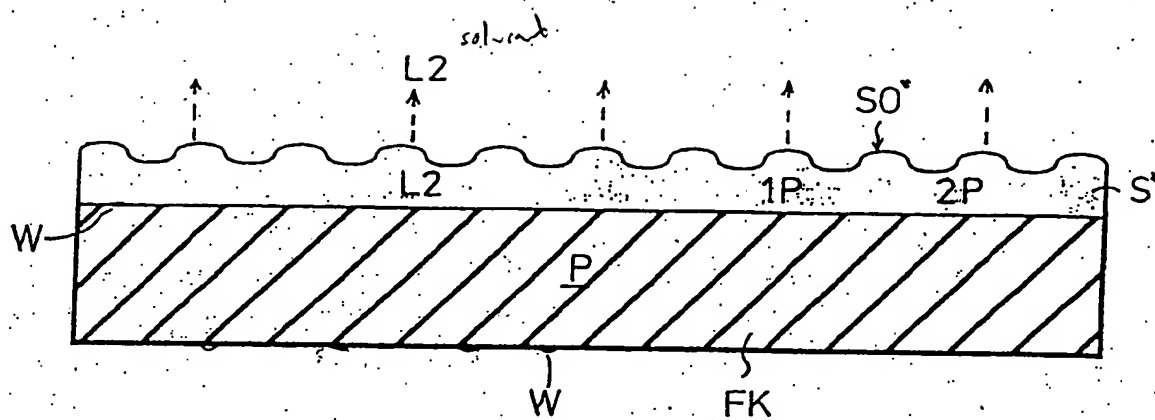


Fig. 6

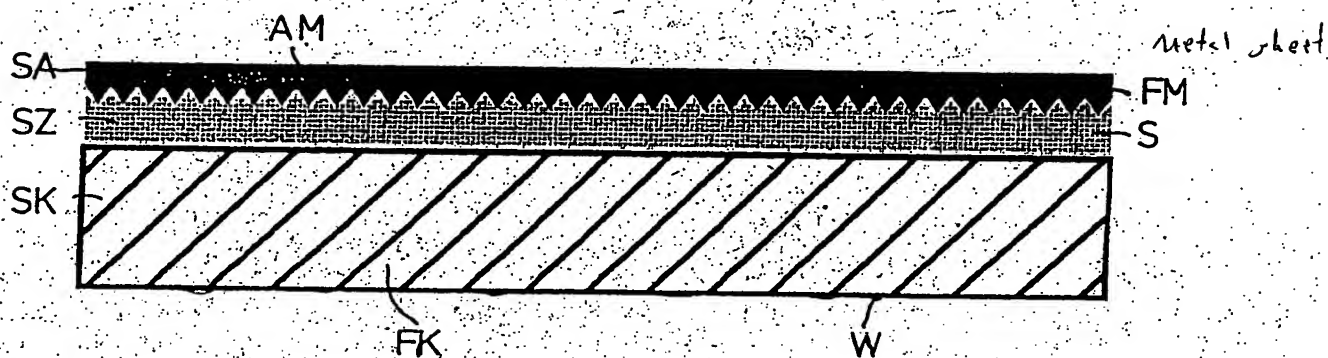


Fig. 7

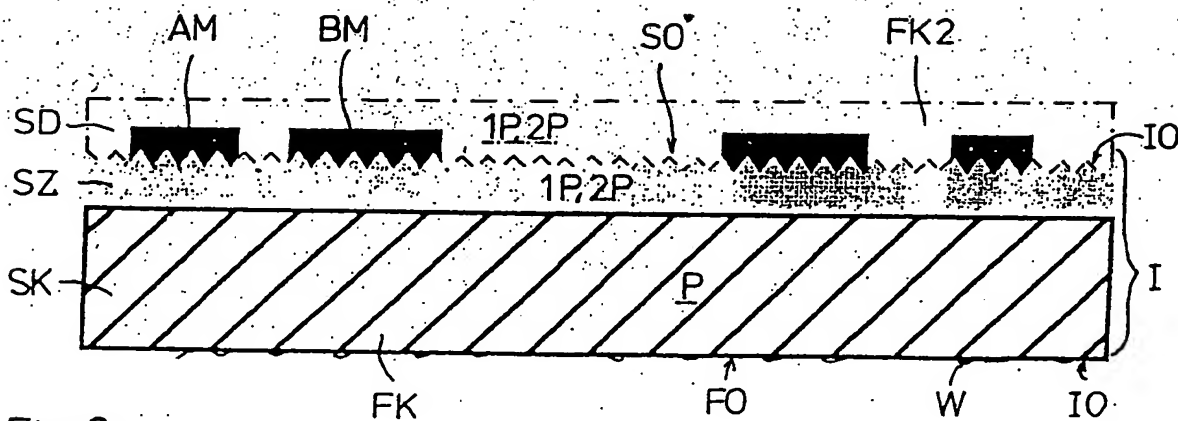


Fig. 8

Fig. 9

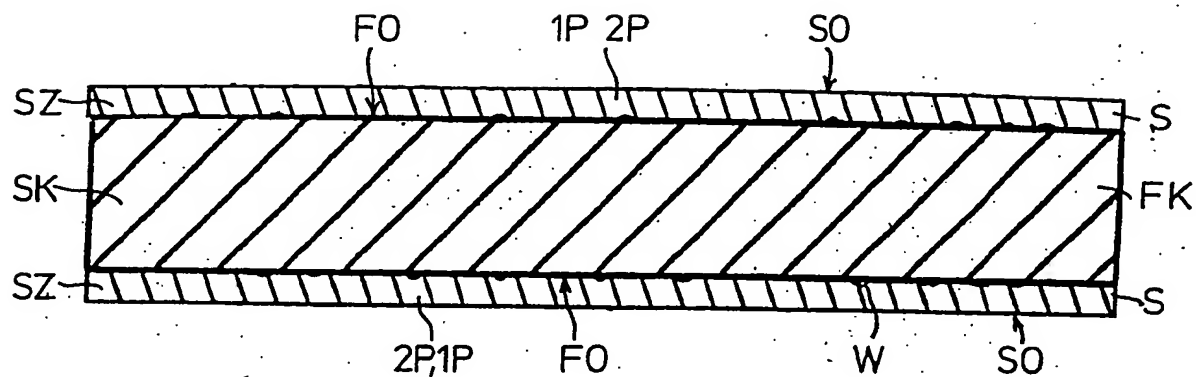


Fig. 10

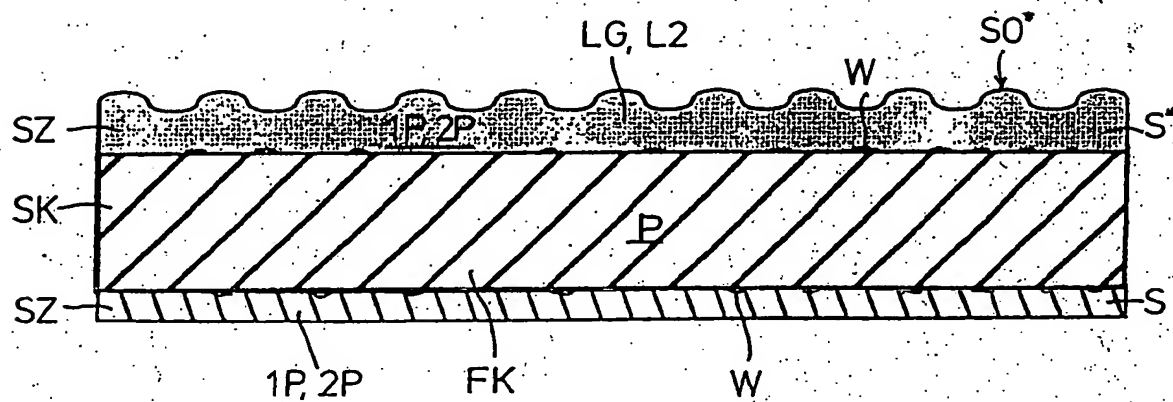


Fig.11

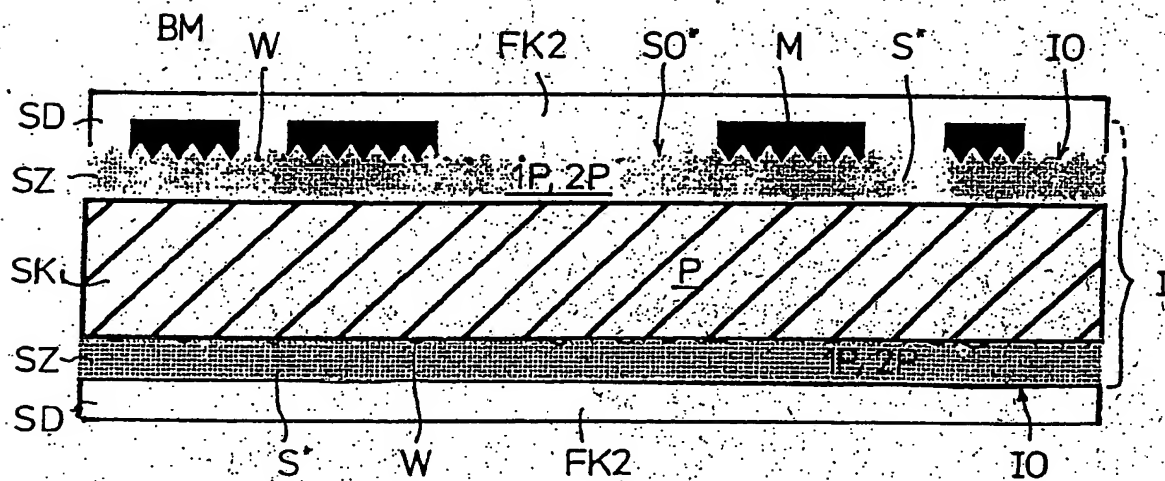
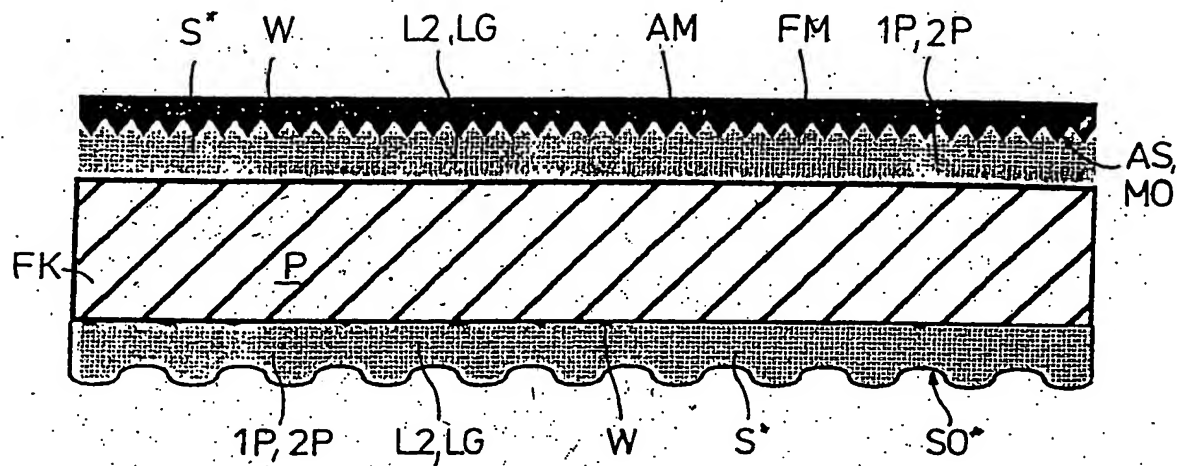


Fig.12